

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

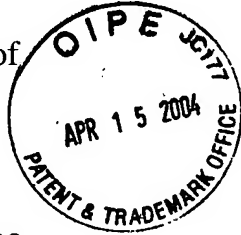
In re Patent Application of

BAIK et al

Serial No. 10/715,845

Filed: November 19, 2003

For: PROCESSES FOR PREPARING OF 3,4-
AKYLENEDIOXYTHIOPHENES AND 3,4-
DIALKOXYTHIOPHESES



Atty. Ref.: 2689-9

TC/A.U.:

Examiner:

* * * * *

April 15, 2004

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

It is respectfully requested that this application be given the benefit of the foreign filing date under the provisions of 35 U.S.C. §119 of the following, a certified copy of which is submitted herewith:

Application No.

Country of Origin

Filed

2002-0071992

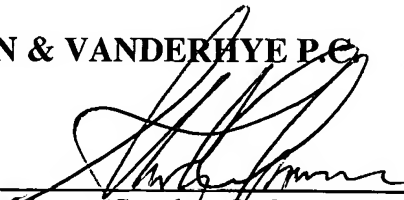
KR

19 November 2002

Respectfully submitted,

NIXON & VANDERHYE P.C.

By:


Stanley C. Spooner
Reg. No. 27,393

SCS:kmm
1100 North Glebe Road, 8th Floor
Arlington, VA 22201-4714
Telephone: (703) 816-4000
Facsimile: (703) 816-4100



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0071992
Application Number

출원년월일 : 2002년 11월 19일
Date of Application NOV 19, 2002

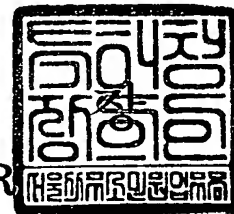
출원인 : 백운필
Applicant(s) BAIK, WOON PHIL



2003 년 10 월 29 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.11.19
【발명의 명칭】	3,4- 알킬렌디옥시티오펜 및 3,4-디알콕시티오펜의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Method for producing 3,4-alkylenedioxythiophenes and 3,4-dialkoxythiophenes
【출원인】	
【성명】	백운필
【출원인코드】	4-1998-033013-3
【대리인】	
【성명】	김학수
【대리인코드】	9-1998-000058-1
【포괄위임등록번호】	2000-017065-5
【발명자】	
【성명】	백운필
【출원인코드】	4-1998-033013-3
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김영삼
【성명의 영문표기】	KIM, YOUNG SAM
【주민등록번호】	730105-1405522
【우편번호】	449-914
【주소】	경기도 용인시 구성면 상하리 대우아파트 104동 603호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	홍희정
【성명의 영문표기】	HONG, HEE JUNG
【주민등록번호】	780127-2002011
【우편번호】	110-540
【주소】	서울특별시 종로구 창신동 쌍용아파트 103동 1304호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

정상국

【성명의 영문표기】

JUNG, SANG GOOK

【주민등록번호】

670928-1783224

【우편번호】

449-906

【주소】

경기도 용인시 기흥읍 서천리 SK아파트 102동 1901호

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
김학수 (인)

【수수료】

【기본출원료】

16 면 29,000 원

【가산출원료】

0 면 0 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

9 항 397,000 원

【합계】

426,000 원

【감면사유】

개인 (70%감면)

【감면후 수수료】

127,800 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

구리 촉매, 산소 분위기 그리고 물과 섞이는 극성용매 조건에서 3,4-디알콕시티오펜디카르복실산 및 3,4-알킬렌디옥시티오펜디카르복실산의 빠른 탈카르복실화 반응 진행으로 3,4-디알콕시티오펜 및 3,4-알킬렌디옥시티오펜을 제조하는 방법으로 고순도의 생성물을 높은 수율로 얻는다.

【색인어】

3,4-알킬렌디옥시티오펜, 3,4-디알콕시티오펜, 탈카르복실화 반응

【명세서】

【발명의 명칭】

3,4-알킬렌디옥시티오펜 및 3,4-디알콕시티오펜의 제조방법{Method for producing 3,4-alkylenedioxythiophenes and 3,4-dialkoxythiophenes}

【발명의 상세한 설명】

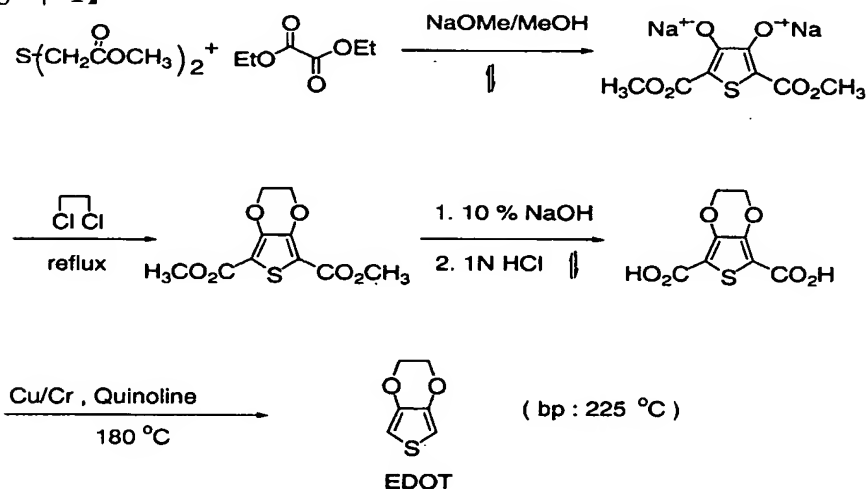
【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 3,4-디알콕시티오펜 및 3,4-알킬렌디옥시티오펜을 제조하는 방법에 관한 것이다. 좀더 상세하게는 구리 촉매, 산소 분위기 그리고 극성용매 조건하에서 3,4-디알콕시티오펜 디카르복실산 및 3,4-알킬렌디옥시티오펜디카르복실산의 탈카르복실화 반응에 의해 3,4-디알콕시티오펜 및 3,4-알킬렌디옥시티오펜을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <2> 전도성 고분자 중에서 폴리아닐린, 폴리피롤, 그리고 폴리티오펜 등이 다양한 전자 재료 분야에 사용되고 있다. 특히, 폴리티오펜은 우수한 물성을 갖고 있으며, 그 중에서도 티오펜의 3, 4 번 위치에 치환체를 도입하여 용해성, 열 안정성 및 내 용제성을 증진시킨 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜)이 독일 바이엘(Bayer)에 의해 개발되어 여러 응용 분야에 사용되고 있다. 이와 같이 개발된 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜)의 용도는 크게 다음과 같다. 1) 대전 방지제, 2) 콘덴서 전해질 대용, 3) PCB 기판 코팅, 4) 유기 EL 디바이스의 구멍 분사층 등으로 사용된다.
- <3> 이와 같이 산업적으로 그 응용분야가 넓은 폴리(3,4-알킬렌디옥시티오펜)의 제조 방법은 단량체인 3,4-알킬렌디옥시티오펜으로부터 제조한다. 따라서, 단량체 3,4-알킬렌디옥시티오펜

의 제조 기술개발은 대단히 중요하다. 3,4-알킬렌디옥시티오펜 중에서 가장 대표적인 유도체 3,4-에틸렌디옥시티오펜(3,4-ethylenedioxythiophene, 이하 EDOT)의 제조는 다음 반응식(1)에서 보듯이 티오디글리콜레이트(thiodiglycollate)로부터 4단계(1 단계-축합 반응, 2-단계 치환 반응, 3-단계 가수분해 그리고 4-단계 탈카르복실화) 반응을 거쳐서 이루어진다.

<4> 【반응식 1】



<5> 1, 2, 3단계 반응은 일반적인 반응으로 진행의 어려움이 없으나, 마지막 4단계인 탈카르복실화 반응은 낮은 수율, 어려운 정제과정, 고가의 용매 사용, 높은 반응 온도 등으로 개선의 여지가 많은 공정이다.

<6> 미국 특허 공보 제2,453,103호(1948) 및 E. 파거(Fager, J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 2217-8.), 그리고 M. 코피(M. Coffey et al, Synth. Commun., 1996, 26 2205-12.) 등에서 알려진 3,4-디알콕시티오펜디카르복실산 및 3,4-알킬렌디옥시티오펜디카르복실산의 탈카르복실화 반응은 일반적으로 질소 존재 하에서 Cu촉매, 또는 Cu/Cr산화물 촉매와 퀴놀린(quinoline) 용매 중에서 고온(180~200℃)에서 진행한다.

- <7> 그런데, 이들 선기술의 문제점을 정리해 보면, 1) 물에 섞이지 않는 퀴놀린은 비점이 238℃이며, 최종 생성물인 EDOT의 비점은 225℃이므로 감압 분별 증류로 정제하기에는 불가능하며, 오로지 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제해야 한다. 2) 뿐만 아니라, 퀴놀린을 산으로 처리하여 염을 만든후 물에 용해시켜 처리하는데, 폐수에 존재하는 염기성 퀴놀린 염은 환경 오염을 일으키거나 또는 수상으로부터 염기성 퀴놀린을 제거하기 위한 추가의 복잡한 단계를 필요로 한다. 3) 또한, 반응 온도가 180℃ 이상에서 장시간 진행하므로 타르와 같은 불순물이 상당히 형성되는데, 이로 인한 수율 저하(60% 미만) 및 정제의 어려움 등 문제점이 있다.
- <8> E. 파거(J. Amer. Chem. Soc. 1951, 2956-57)는 용매 없이 Cu 분말 존재 하에 진공상태 (20-40mmHg)에서 190℃로 열분해에 의한 탈카르복실화 반응을 진행시킨 후 3,4-디메톡시티오펜을 증류하여 제조하였다. 상기 반응은 고온 고진공 하에서 반응을 수행해야 하므로 공업적 용도로 부적합하다. 또 용매 및 촉매 없이, 250도의 고온에 의한 탈카르복실화 반응으로 3,4-디메톡시티오펜카르복실산에서 3,4-디메톡시티오펜 제조법이 알려져 있으나 수율은 65% 미만이다(J. Prakt. Chem. 1996, 672-4).
- <9> 미국 특허 공보 제6,369,239호(2002)에 의하면, 비점이 높은(230도 이상) 용매와 구리염 촉매(또는 무촉매)를 사용하여 질소분위기 하에서 3,4-디알콕시티오펜디카르복실산 및 3,4-알킬렌 디옥시티오펜디카르복실산의 탈카르복실화 반응에 의해 3,4-디알콕시티오펜 및 3,4-알킬렌 디옥시티오펜을 제조하는 방법을 공개하고 있다. 그러나, 상기 방법은 전술한 선기술 방법들과 유사하게 즉, 반응 온도를 240℃ 이상 24시간 가열하는 무촉매-탈카르복실화 반응 또는 비점이 높은 용매와 구리염 촉매 존재 하에서 140℃에서 8시간 이상 반응을 진행시킨다. 이때 사용하는 용매는 최종생성물보다 비점이 높은 용매로서 수 불용성이며 통상 생성물인 EDOT를 감압 분별 증류과정으로 분리한다. 그러나, EDOT는 감압 분별 증류과정을 거쳐서 1차로 정제하면 순

도 50% 안팎의 혼합물(용매와 동시에 증류됨)을 얻으므로, 다시 한번 2차 정밀 감압 분별 증류를 통해 고순도의 최종 생성물을 제조해야하는 복잡하고 생산성이 낮은 공법이다.

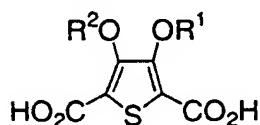
【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <10> 본 발명의 목적은 고순도의 3,4-디메톡시티오펜 및 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 용이하고 간편하게 제조할 수 있는 신규한 제조방법을 제공하는데 있다.
- <11> 본 발명의 다른 하나의 목적은 짧은 반응시간과 낮은 반응온도로 고순도의 3,4-디메톡시티오펜 및 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 제조할 수 있는 방법을 제공하는데 있다.
- <12> 본 발명의 또 다른 하나의 목적은 저렴한 원료사용과 간편한 정제법의 친환경 공법으로 고순도의 3,4-디메톡시티오펜 및 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 고수율로 합성하는 방법을 제공하는 것이다.

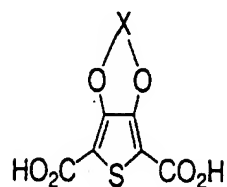
【발명의 구성 및 작용】

- <13> 본 발명은 하기 화학식 1의 3,4-디알콕시-2,5-티오펜디카르복실산 또는 하기 화학식 2의 3,4-알킬렌디옥시-2,5-티오펜디카르복실산을 물과 섞이며 최종생성물보다는 비점이 낮은 극성 용매, 구리촉매 그리고 산소 존재 하에서 탈카르복실화 반응을 수행하고, 반응 혼합물을 물로 수세해줌으로써 최종생성물로부터 용매를 제거하는 것을 포함하는, 하기 화학식 3의 3,4-디알콕시-티오펜 또는 하기 화학식 4의 3,4-알킬렌디옥시티오펜을 제조하는 방법에 관한 것이다.

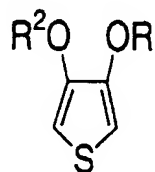
- <14> **【화학식 1】**



<15> 【화학식 2】



<16> 【화학식 3】



<17> 【화학식 4】



<18> 상기 식 중,

<19> R^1 및 R^2 는 각각 탄소수 1내지 15의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고,

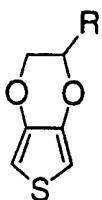
<20> X는 임의로 치환된 $-(CH_2)_n-$ 이며, n은 1내지 12의 정수이다.

<21> 본 발명에 따른 방법은 좀더 구체적으로 아래 화학식 5의 3,4-에틸렌디옥시티오펜(EDOT, IUPAC명: 2,3-dihydrothieno[3,4-b]-1,4-dioxin) 및 그로부터 유도된 아래 화학식 6의 알킬-치환 화합물 또는 3,4-디메톡시티오펜의 제조에 적합하다.

<22> 【화학식 5】



<23> 【화학식 6】



<24> 상기 식 중 R은 탄소수 1내지 15의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이다.

<25> 본 발명은 신규 방법에 의해 디알콕시티오펜디카르복실산의 목적하는 탈카르복실화 반응으로 짧은 반응시간 내에 낮은 반응 온도에서 디알콕시티오펜을 제조할 수 있고, 또한 물 수세라는 간단한 방법으로 정제공정이 필요없이 반응 후 혼합물에서 최종 생성물을 회수하는 처리가 가능하다. 목적하는 생성물은 95%의 수율로 얻어진다.

<26> 본 발명을 좀더 구체적으로 설명하면, 출발물질인 디알콕시티오펜디카르복실산(화학식 1, 화학식 2)을 물과 섞이는 극성용매에 녹인후 여기에 구리 촉매를 사용하고 산소 존재 하에서 가열하는 것을 특징으로 한다.

<27> 용매는 물과 섞이는 비점이 225℃ 미만인 적합하며, 출발물질인 디알콕시티오펜디카르복실산에 남아 있는 수분을 제거할 필요 없이 직접 반응을 수행할 수 있다. 따라서, 출발 물질인 디알콕시티오펜디카르복실산의 우선 건조와 같은 추가 반응 공정이 필요 없다. 좀더 구체적으로 반응에 사용되는 용매는 물과 섞이는 극성용매 중에서 비점이 225℃ 미만인 술폭사이드(sulfoxide), 아마이드(amide), 알코올(alcohol)이며 그중에서 디메틸술폭사이드(dimethyl



sulfoxide, DMSO)와 N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF) 그리고 에틸렌글리콜(Ethylene glycol, EG)이 특히 가장 적합하다.

<28> 탈카르복실화 반응은 100내지 170℃의 온도에서 수행된다. 바람직하게는 110내지 160 ℃의 온도가 바람직하고, 120내지 140℃의 온도범위에서 가장 반응이 잘 진행되므로 특히 바람직하다. 100℃이하에서는 반응이 일어나지 않으며, 170℃이상에서는 타르가 형성되어 반응이 진행되지 아니한다. 사용되는 촉매는 구리를 포함하는 화합물 즉, 구리 분말 또는 모든 구리염이다. 바람직하게는 구리분말, 염기성 탄산구리, 황산구리, 구리산화물 또는 구리 수산화물이 가장 적합하다.

<29> 본 발명에서의 산소 존재라 함은 공기, 순수 산소 기체를 포함한다. 특히, 산소 존재하에서 구리염 및/또는 구리분말 촉매를 사용하면 탈카르복실화 반응을 촉진하는 기능을 수행한다. 따라서, 공기 내에 포함된 산소 또는 일반 산소를 반응 용기에 투입함으로 반응을 진행시킨다. 산소가 없이 질소 하에서는 탈카르복실화 반응이 거의 진행되지 못함을 관찰하였다.

<30> 본 발명에 의해 탈카르복실화 반응을 수행한 후, 반응 혼합물로부터 최종생성물의 정제는 일반적인 유기 화학 반응의 정제 과정으로 진행된다. 좀더 구체적으로 설명하자면, 반응 생성물과 대체로 동일한 량의 물로 2차례 수세하여 용매를 제거하면 순도 95%이상(GC 분석)의 최종 생성물을 얻는다. 추가적인 정제는 단순 진공증류 과정을 통해서 99% 이상의 고순도 최종 생성물을 증류물로 얻는다. 특히, 물과 섞이는 극성용매로 인해 부산물의 제거가 용이해지고, 이는 제조 후에 반응기의 세정을 또한 용이하게 한다.

<31> 이하 본 발명을 실시예를 통해 보다 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 이들 실시예에 의해서 제한되는 것은 아니다.

<32> [실시예 1]

<33> 구리 촉매, 공기(또는 산소)와 DMSO 용매를 사용한 EDOT의 제조:

<34> DMSO 1200g, 3,4-에틸렌디옥시티오펜디카르복실산(3,4-에틸렌디옥시-2,5-티오펜디카르복실산) 460g, 그리고 구리분말 46g을 플라스크에 도입하고 출발 물질이 용해 될 수 있도록 충분히 교반한다. 반응 플라스크에 공기(또는 산소)를 가하면서 120°C에서 3시간 동안 가열한다. 혼합물을 냉각한 후, 여과하여 잔여 구리분말을 제거한 후, 같은 량의 물로 2차례 수세하여 최종 생성물을 추출하였다. 순도 95%의 3,4-에틸렌디옥시티오펜 283g의 생성물을 얻었다. 이 생성물을 내부온도 120 °C에서 내부기압 30mmHg 진공을 걸어 증류하여 순도 99% 이상의 고순도 생성물 269g(이론치의 95%)을 얻었다. 순도는 가스 크로마토그래피에 의한 분석으로 확인하였다[내부 표준물질인 데칸(decane)과 비교]. 구조 확인은 질량분석법 및 $^1\text{H-NMR}$ [6.31ppm(s, 2H), 4.19ppm(s, 4H)]을 통해 확인하였다.

<35> [비교예 1]

<36> 동일 조건을 질소 존재 하에서 진행시킬 경우:

<37> DMSO 1200g, 3,4-에틸렌디옥시티오펜디카르복실산 460g, 그리고 구리분말 46g을 플라스크에 도입하고 출발 물질이 용해 될 수 있도록 충분히 교반한다. 반응 플라스크에 질소를 충분히 가하여 반응기 내부의 공기를 완전히 제거한 후 120°C에서 4시간 동안 가열하였으나 전혀 반응이 진행되지 못했다. 추가로 10시간을 더 가열하면 약 30%의 진행이 이루어지면서, 타르가 형성되기 시작한다. 온도를 160°C까지 승온 후, 추가로 36 시간 반응을 진행하였으나 반응이 약 70% 진행되었으며, 출발 물질과 타르가 형성되었다.

<38> [실시예 2]

<39> 구리 촉매, 공기(또는 산소)와 에틸렌 글리콜 용매를 사용한 EDOT의 제조:

<40> 에틸렌글리콜 1400ml, 3,4-에틸렌디옥시티오펜디카르복실산 460g, 그리고 구리분말 46g을 플라스크에 도입하고 출발 물질이 용해 될 수 있도록 충분히 교반한다. 반응 플라스크에 공기(또는 산소)를 천천히 가하면서 130℃에서 4시간 동안 가열한다. 혼합물을 냉각한 후, 정제는 실시예 1과 동일하게 시행하여 순도 95%의 3,4-에틸렌디옥시티오펜 281g을 얻었다. 이 생성물을 내부온도 105℃에서 내부기압 10mmHg로 진공을 걸어 증류하여 순도 99% 이상의 고순도 생성물 267g(이론치의 약 94%)을 얻었다. 순도는 가스 크로마토그래피에 의한 분석으로 확인하였다[내부 표준물질인 데칸(decane)과 비교]. 구조 확인은 질량분석법 및 $^1\text{H-NMR}$ [6.31ppm(s, 2H), 4.19ppm(s, 4H)]을 통해 확인하였다.

<41> [실시예 3]

<42> 구리염 촉매, 공기(또는 산소)와 DMF 용매를 사용한 EDOT의 제조:

<43> DMF 700ml, 3,4-에틸렌디옥시티오펜디카르복실산 230g, 그리고 염기성 탄산구리 23g을 플라스크에 도입하고 출발 물질이 용해 될 수 있도록 충분히 교반한다. 반응 플라스크에 공기(또는 산소)를 천천히 가하면서 120℃에서 2시간 동안 가열하였다. 혼합물을 냉각한 후, 정제는 실시예 1과 동일하게 시행하여 순도 93%의 3,4-에틸렌디옥시티오펜 136g을 얻었다. 이 생성물을 내부온도 120℃에서 내부기압 30mmHg로 진공을 걸어 증류하여 순도 99% 이상의 고순도 생성물 126g(이론치의 약 89%)을 얻었다. 순도는 가스 크로마토그래피에 의한 분석으로 확인하였다[내부 표준물질인 데칸(decane)과 비교]. 구조 확인은 질량분석법 및 $^1\text{H-NMR}$ [6.31ppm(s, 2H), 4.19ppm(s, 4H)]을 통해 확인하였다.

<44> [실시예 4]



<45> 구리 촉매, 공기(또는 산소)와 DMSO 용매를 사용한 3,4-디메톡시티오펜의 제조:

<46> DMSO 650g, 3,4-디메톡시-2,5-티오펜디카르복실산 232g, 그리고 구리분말 23g을 플라스크에 도입하고 출발 물질이 용해 될 수 있도록 충분히 교반한다. 반응 플라스크에 공기(또는 산소)를 천천히 가하면서 120°C에서 4시간 동안 가열한다. 혼합물을 냉각한 후, 정제는 실시예 1과 동일하게 시행하여 순도 92%의 3,4-디메톡시티오펜 141g을 얻었다. 이 생성물을 내부온도 120°C에서 내부기압 30mmHg로 진공을 걸어 증류하여 순도 99% 이상의 고순도 생성물 129g(이론치의 약 90%)을 얻었다. 순도는 가스 크로마토그래피에 의한 분석으로 확인하였다(내부 표준물질인 데칸과 비교). 구조 확인은 질량분석법 및 $^1\text{H-NMR}$ [6.30ppm(s, 2H), 4.05ppm(s, 6H)]을 통해 확인하였다.

【발명의 효과】

<47> 본 발명 방법에 의하면 고순도의 3,4-디메톡시티오펜 및 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 아주 간편하게 매우 우수한 수율로 합성할 수 있다. 본 발명 방법은 짧은 반응시간과 낮은 온도로 반응을 진행시켜 생성물을 제조하고, 간편한 정제법으로 고순도의 3,4-디메톡시티오펜 및 3,4-에틸렌디옥시티오펜을 제조할 수 있는 신규한 방법으로서 친환경 공법인 것이다. 본 발명 화합물은 전도성 중합체 제조에 매우 유용한 재료이다.

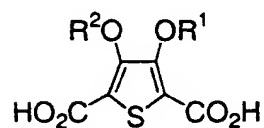


【특허청구범위】

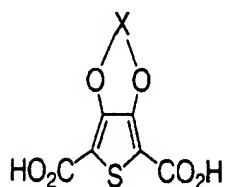
【청구항 1】

하기 화학식 1의 3,4-디알콕시-2,5-티오펜디카르복실산 또는 하기 화학식 2의 3,4-알킬렌디옥시-2,5-티오펜디카르복실산을 구리 촉매와 물과 섞이는 비점이 225°C 미만인 극성 용매 중에서 산소분위기하 탈카르복실화 반응을 수행하고, 반응 혼합물을 물로 수세해줌으로써 최종 생성물로부터 용매를 제거하는 것을 포함하는, 하기 화학식 3의 3,4-디알콕시티오펜 또는 하기 화학식 4의 3,4-알킬렌디옥시티오펜을 제조하는 방법,

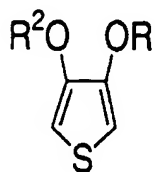
화학식 1



화학식 2



화학식 3



화학식 4



상기 식 중,

R^1 및 R^2 는 각각 탄소수 1내지 15의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고,

X는 임의로 치환된 $-(CH_2)_n-$ 이며, n은 1내지 12의 정수이다.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 산소는 공기 또는 순수 산소기체임을 특징으로 하는 방법.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 극성 용매는 술폭시드류, 알코올류, 아마이드류 중에서 선택된 하나 또는 2 이상의 혼합 용매임을 특징으로 하는 방법.

【청구항 4】

제 3항에 있어서, 상기 용매는 디메틸술폭사이드, N,N-디메틸포름아마이드, 에틸렌글리콜 중에서 선택된 하나 또는 2 이상의 혼합 용매임을 특징으로 하는 방법.

【청구항 5】

제 1항에 있어서, 상기 구리촉매는 구리분말 또는 구리염 중에서 선택된 하나, 또는 구리분말 및 구리염의 혼합물임을 특징으로 하는 방법.

【청구항 6】

제 5항에 있어서, 상기 구리염은 염기성 탄산구리, 황산구리, 구리산화물 또는 구리수산화물 중에서 선택된 하나임을 특징으로 하는 방법.

【청구항 7】

제 1항에 있어서, 상기 탈카르복실화 반응은 100 내지 170°C의 온도 범위에서 수행함을 특징으로 하는 방법.

【청구항 8】

제 7항에 있어서, 상기 탈가르복실화 반응은 120 내지 140°C의 온도 범위에서 수행함을 특징으로 하는 방법.

【청구항 9】

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 R¹ 및 R²가 메틸기이고, X가 에틸렌기임을 특징으로 하는 방법.